(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/62759 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C07D 487/04, C09B 57/00, A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/00784

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Januar 2001 (25.01.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 09 070.2

25. Februar 2000 (25.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PASQUIER, Cécile [CH/CH]; Route du Centre 52, CH-1723 Marly (CH). WYSS, Patrick [CH/CH]; Au Clos-du Four B, CH-1721 Cormérod (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10D, CH-3182 Überstorf (CH).

Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

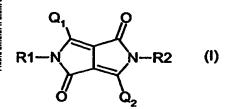
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATIONIC PYRROLO-PYRROL-DERIVATIVES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND COLORANTS FOR KERATIN FIBRES, CONTAINING THESE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE PYRROLO-PYRROL-DERIVATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL FÜR KERATINFASERN



(57) Abstract: The invention relates to cationic diketopyrrolo-pyrrols of general formula (I), wherein Q1 and Q2, independently of each other, mean an optionally substituted aromatic isocyclic or heterocyclic radical with 5 to 14 atoms in the ring, the heterocyclic radical containing at least one oxygen, nitrogen or sulphur atom, and the radicals R1 and R2, independently of each other, mean hydrogen or a group Y-B+ A-, on the condition that at least one of the radicals R1 and R2 is not equal to hydrogen; B+ is equal to an aromatic, aliphatic, alicyclic, aromatic heterocyclic or non-aromatic heterocyclic, quaternary ammonium group or quaternary phosphonium group; Y is equal to an optionally substituted, straight-chained

or branched C_1 - to C_6 -alkylene group and A is equal to an anion. The invention also relates to a method for producing said derivatives and to products for colouring keratin fibres, containing said compounds of formula (I).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kationische Diketopyrrolo-pyrrole der allgemeinen Formel (I), worin unabhängig voneinander Q1 und Q2 einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, bedeuten und die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe Y-B+ A- bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist; B+ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nichtaromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C1- bis C6-Alkylengruppe ist und A gleich einem Anion ist; ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verbindungen der Formel (I) enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 01/62759 PCT/EP01/00784

1

Beschreibung

Kationische Pyrrolo-pyrrol-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue kationische Pyrrolopyrrol-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Derivate enthaltende Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare.

Für die farbverändernde Behandlung keratinhaltiger Fasern, zum Beispiel menschlicher Haare, Wolle oder Pelzen, werden in der Regel zwei Färbeverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende (nicht-oxidative) Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschliesslich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen mild und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit,

WO 01/62759 PCT/EP01/00784

2

Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Für ein direktziehendes (nicht-oxidatives) Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren roten und blauen Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Wasserlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole, welche mindestens eine wasserlöslich-machende anionische Gruppe enthalten, sind aus der DE-OS 40 11 927 bekannt. Diese Verbindungen sollen einheitliche, brilliante Färbungen von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasern mit guten Echtheitseigenschaften ermöglichen, wobei derartige Verbindungen wegen ihres schlechteren Aufziehverhaltens auf Keratinfasern in der Regel nur in Verbindung mit Carriern befriedigende Färbungen ergeben. Weiterhin ist es aus der EP-OS 0 953 343 bekannt, wasserunlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole als färbende Pigmente in kosmetischen Mitteln, wie zum Beispiel Schminkpräparaten, einzusetzen. Ebenfalls sind aus der DE-OS 44 35 211 kationische Diketopyrrole bekannt, welche als elektrochrome Materialien in Anzeige-Systemen Verwendung finden sollen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass durch die Einführung einer kationischen Gruppe hervorragend wasserlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole erhalten werden, welche die vorgenannten Anforderungen weitestgehend erfüllen und ohne den Zusatz von Carriern intensive Färbungen mit guter Waschstabilität, Lichtstabilität und Schweißstabilität ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kationische Diketo-

3

pyrrolopyrrole der allgemeinen Formel (I)

$$R1-N$$
 $N-R2$
 Q_1
 Q_2
 Q_3

worin unabhängig voneinander Q₁ und Q₂ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, vorzugsweise einen aromatischen monozyklischen bis trizyklischen Rest, insbesondere einen aromatischen monozyklischen oder bizyklischen Rest mit 6 bis 10 Atomen, bedeuten und die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe Y-B⁺ A⁻ bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist; B⁺ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nicht-aromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C₁-bis C₈-Alkylengruppe ist und A⁻ gleich einem Anion ist.

In der allgemeinen Formel (I) steht B* vorzugsweise für (i) eine aromatische, heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Verbindung des N-Methylimidazols, N-Allylimidazols, 2-Ethylimidazols oder 1,2-Dimethylimidazols oder eine quaternäre Verbindung des Pyridins, 4-Dimethylaminopyridins, Pyrimidins, Pyrazols, N-Methyl-pyrazols oder Chinolins; oder

- (ii) eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Verbindung des Diazabicyclo[2,2,2]octans, N-Methyl-morpholins, N-Ethylmorpholins, 1-Methylpiperidins oder Urotropins; oder
- (iii) eine quaternäre Alkylammoniumverbindung, Arylammoniumverbindung oder Arylalkylammoniumverbindung der Formel NR⁵R⁶R⁷, wobei R⁵,R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest, oder einen C₁- bis C₆- Alkylrest, insbesondere einen Methylrest, einen Ethylrest, einen Propylrest, einen Isopropylrest oder einen Butylrest, bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder
- (iv) eine quaternäre Phosphoniumverbindung, insbesondere eine Trialkylphosphoniumverbindung oder Triarylphosphoniumverbindung.

 Besonders bevorzugt steht B⁺ hierbei für eine N-Methylimidazoliumverbindung, eine 4-Dimethylaminopyridiniumverbindung, eine Triethylammoniumverbindung oder eine Trimethylammoniumverbindung.

In der allgemeinen Formel (I) stellt Y vorzugsweise eine -CH₂-Gruppe, eine -CH₂-CH₂-Gruppe, eine -CH₂-CH₂-Gruppe, eine -CH₂-CH₂-CH₂-Gruppe oder einen mit einer oder mehreren Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Acylgruppen oder quaternären Ammoniumgruppen substituierten, geradkettigen oder verzweigten C₂- bis C₆- Alkylenrest, insbesondere einen substituierten -CH₂-CH₂-Rest, -CH₂-CH₂-Rest oder -CH₂-CH₂-CH₂-Rest, beispielsweise einen -CH₂-CH(OH)-CH₂-Rest, dar, wobei die -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Gruppe besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen Q₁ und Q₂ unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben: Phenyl, Biphenyl, 3- Pyridyl, 4-Pyridyl, C₆H₄R3 oder C₆H₃R3R4, mit R3 und R4 unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO₂, CF₃, C₁-bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Aryloxy, C₁-bis C₄-Thioalkyl oder NR'R", wobei R' und R" unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-bis C₄- Alkylgruppe sind, oder R' und R" gemeinsam mit dem N-Atom einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 4 bis 6 Atomen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom enthält.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche ganz besonders bevorzugt, bei denen Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander gleich Phenyl, Biphenyl, C_6H_4R3 oder C_6H_3R3R4 sind, mit R3 und R4 unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, CN, C_1 -bis C_4 -Alkyl, C_1 -bis C_4 -Alkoxy, C_1 -bis C_4 -Thioalkyl oder NR'R", wobei R' und R" unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe sind, oder R' und R" gemeinsam mit dem N-Atom einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 4 bis 6 Atomen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom enthält.

In der allgemeinen Formel (I) steht A vorzugsweise für ein Chlorid-Anion, Bromid-Anion oder Iodid-Anion. Es ist jedoch auch möglich, anstelle eines Halogenid-Anions andere Anionen, welche sowohl einwertig als auch mehrwertig sein können, wie zum Beispiel ein Sulfat-Anion, Phosphat-Anion, Hydrogenphosphat-Anion, Carbonat-Anion, Hydrogencarbonat-Anion, Oxalat-Anion, Formiat-Anion, Acetat-Anion, Zitrat-Anion, Tartrat-Anion, Malonat-Anion oder Pyruvat-Anion, einzusetzen, wobei die Zahl der

WO 01/62759 PCT/EP01/00784

6

Anionen im Falle von mehrwertigen Anionen durch die Wertigkeit des verwendeten Anions geteilt werden muß. Besonders bevorzugt sind das Bromid-Anion und das Chlorid-Anion.

Als geeignete kationische Diketopyrrolopyrrole der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden: 2,5-Bis(4-Trimethylammoniumbutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid: 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3.6diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-

bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-{3,4-c}pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3.6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4tert-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-tertbutyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-tertbutyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium)propyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-

dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium)propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid: 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammoniumpropyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-

3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)pyrrolo[3.4-c]pyrrol-1.4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-

dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4clpvrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-

dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid: 2.5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2.5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo-[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]buty[]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]buty]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-

PCT/EP01/00784

imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-tertbutyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chlorophenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-chlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid;2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methyl-imidazolium)ethyl]]-3,6bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-

[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methyl-imidazolium)ethyl]]-3,6bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3,4dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]- 3,6bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]- 3,6-bis(biphenyl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]- 3,6bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-ammoniumpropyl)-3,6-bis(4-methoxy -phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2.5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3.6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-propyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid: 2.5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2.5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammoniumbutyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-ammonium-propyl)-3,6-bis(3-methoxy -phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3.6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammoniumpropyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3-methoxyphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-bis(3,4dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3,4dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3[4(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden Verbindungen bevorzugt: 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid: 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammoniumpropyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid: 2.5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammoniumbutyl)-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4WO 01/62759

PCT/EP01/00784

dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-

methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4clpyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2.5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-tertbutyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammoniumbutyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)-

pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-

dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenylpyrrolo-[3.4-c]pyrrol-1.4-dion-dichlorid; 2.5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-tert-butyl-phenyl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]-3.6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-

(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-bis(3cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3.4-c]pyrrol-1.4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(biphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]- 3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-ammoniumpropyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammoniumbutyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethyl-ammoniumethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionWO 01/62759

PCT/EP01/00784

dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3,4dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammoniumethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diondibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-

pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffderivate der Formel (I) sind auf einfache Weise durch Einführung einer kationischen Gruppe in die Diketopyrrolopyrrole der Formel (II) herstellbar, wobei die Reste Q_1 und Q_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben.

$$A-N$$
 $A-H$
 $A-H$

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) gemäss Schema 1, bei dem zunächst die NH-Gruppe in der Verbindung der Formel (II) mit einem Alkyldihalogenid umgesetzt wird und anschliessend das erhaltene Halogenderivat mit einem geeigneten tertiären Amin oder einer geeigneten tertiären phosphororganischen Verbindung ("tertiäres Phosphin") umgesetzt wird.

Schema 1:

H-N
$$Q_1$$
 Q_2 Q_1 Q_2 Q_2

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt ausgehend von käuflichen oder leicht herstellbaren Verbindungen der Formel (II) durch Umsetzung der Verbindung der Formel (II) mit dem entsprechenden Alkyldihalogenid in Anwesenheit einer Base, wie zum Beispiel Natriumhydrid, in einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid, wobei die NH-Gruppe halogeniert wird. Anschliessend wird die erhaltene Verbindung der Formel (III) mit einem tertiären Amin oder einem tertiären Phospin zum kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivat der Formel (I) umgesetzt. Die Umsetzung der Verbindung der Formel (III) mit dem tertiären Amin oder dem tertiären Phospin erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, Toluol, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril oder Dimethylsulfoxid. Das Herstellungsverfahren gemäss Schema 1 kann hierbei sowohl einstufig (das heißt ohne Isolierung der Verbindung der Formel (III)) als auch zweistufig (das heißt mit Isolierung der Verbindung der Formel (III)) erfolgen.

Ebenfalls ist es möglich, die kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) durch ein einstufiges Verfahren gemäss Schema 2 herzustellen, bei dem in den Verbindungen der Formel (II) die NH-Gruppe mit einer vorgebildeten kationischen Kette, wie zum Beispiel Brombutan-4-trimethylammoniumbromid, umgesetzt wird. Das Verfahren gemäss Schema 1 ist jedoch bevorzugt.

Schema 2:

$$A-B-Y-N$$

(II)

 $A-B-Y-N$
 $A-B-Y-N$

(II)

Die in Schema 1 und Schema 2 verwendeten Restgruppen z, Q_1 , Q_2 , Y, A und B⁺ haben die gleiche Bedeutung wie in Formel (I), während A für eine dem Anion A⁻ entsprechende ungeladene Gruppe und B für ein entsprechendes tertiäres Amin oder Phospin steht und X einem Halogenatom, vorzugsweise einem Chloratom oder Bromatom, entspricht.

Sofern das Alkyldihalogenid (Verfahren gemäss Schema 1) beziehungsweise die vorgebildete kationische Kette (Verfahren gemäss Schema 2) in einem molaren Unterschuss eingesetzt wird, können durch diese Verfahren auch die Verbindungen der Formel (I) mit R1 oder R2 gleich Wasserstoff hergestellt werden.

Als Verbindungen der Formel (II) können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

- 2,5-dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis[1,1'-(biphenyl)-4-yl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(3-chlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-methylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(3-methylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-cyanophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;

- 3,6-bis(3-cyanophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion und
- 3,6-bis(3-methoxyphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion.

Die neuen kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) besitzen eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und ermöglichen eine gleichmässige Färbung von Keratinfasern mit einer guten Stabilität gegen Licht, Schweiß und Shampoonieren. Die erfindungsgemässen Derivate der Formel (I) ermöglichen eine intensive, brilliante Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, aber auch von Wolle oder Pelzen, unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen, wobei die erhaltene Färbung bei besonderer Anregung, beispielsweise durch UV-Licht oder Sonnenlicht, fluoreszieren kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein kationisches Pyrrolo-pyrrol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält.

Die kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Pflanzenfarbstoffen, Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen,

alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten, wie zum Beispiel Henna, Indigo, Kamillenblüten, Curcuma-Wurzeln, Rhabarber, Faulbaumrinde, Olivenblätter, kanadische Blutwurzel, Gelbwurzel, Gelbholz, Rotholz, Rotsandelholz, Blauholz, Krappwurzel, Schwarzer Holunder oder Schwarze Apfelbeere, 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol; 1-Amino-3methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1); 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2); 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12); 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11); 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2nitrobenzol (HC Blue No. 10); 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9); 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2); 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2nitrobenzol (HC Blue No. 6); 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13); 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol; 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1phenylamino-benzol; 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1); 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7); 2-Amino-4,6-dinitro-phenol; 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3); 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)-amino]-2nitrobenzol (HC Red No. 10); 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxy-propyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Red No. 11); 1-Amino-4-[di(2-hydroxy-ethyl)amino]-2nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13); 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14); 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol; 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2nitrobenzol; 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol; 4-Amino-3-

PCT/EP01/00784

nitrophenol; 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol; 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2); 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol; 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure; 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure; 2-Chlor-6ethylamino-4-nitrophenol; 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol; 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol; 2,5-Diamino-6-nitropyridin; 6-Amino-3-((2hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin; 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2nitropyridin; 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin; 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin; 3-Amino-6-(methylamino)-2nitropyridin; 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin; 1,2,3,4-Tetra-hydro-6-nitrochinoxalin; 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1methylbenzol; 1-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2); 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4); 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5); 4-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol; 2-Amino-3-nitro-phenol; 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol; 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol; 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9); 1-[(2-Ureidoethyl)-amino]-4-nitrobenzol; 1-Chlor-2,4-bis[(2hydroxyethyl)-amino]-5-nitro-benzol (HC Yellow No. 10); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11); 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12); 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13); 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14); 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15); 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon; 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-

anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3); 2-[(2-Aminoethyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5); 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon; 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8); 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8); 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10anthrachinon (Cl62015, Disperse Red No. 11); 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (Cl62500, Disperse Blue No. 7); 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (Cl61100, Disperse Violet No. 1); 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (Cl61105, Disperse Violet No. 4); 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI 51175; Basic Blue No. 6); Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbeniumchlorid (CI 42595; Basic Blue No. 7); Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (Cl42563; Basic Blue No. 8); 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI 52015; Basic Blue No. 9); Dif4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI 44045; Basic Blue No. 26); 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI 11154; Basic Blue No. 41); 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI 56059; Basic Blue No. 99); Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (Cl 42535; Basic Violet No. 1); Tri(4-amino-3methylphenyl)carbenium-chlorid (Cl42520; Basic Violet No. 2); Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI 42555; Basic Violet No. 3); 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzo-pyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI 45170; Basic Violet No. 10); Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI 42510; Basic Violet No. 14); 1,3-Bis[(2,4diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methyl-benzol (Cl 21010; Basic Brown No. 4); 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid

(CI 12250; Basic Brown No. 16); 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17); 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyl-ammonio)-2-naphthol-chlorid (Cl 12251; Basic Brown No. 17); 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenaziniumchlorid (CI 50240; Basic Red No. 2); 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (Cl 11055; Basic Red No. 22); 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalinchlorid (CI 12245; Basic Red No. 76); 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (Cl 48055; Basic Yellow No. 11); 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI 12719; Basic Yellow No. 57); Bis[4-(diethylamino)phenyl]-phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI 42040; Basic Green No. 1); Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (Cl42000; Basic Green No. 4); Di(4-(dimethylamino)phenyl)iminomethan-hydrochlorid (Cl41000; Basic Yellow No. 2); 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7) oder 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin.

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemässen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Alginate, Guar

WO 01/62759 PCT/EP01/00784

34

Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolinderivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propionate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphodiglycinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten, wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglykolamide, ethoxylierte Alkohole und ethoxylierte Fettalkohole (Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben Wasser auch organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel aliphatische oder aromatische Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, 1-Methoxypropan-2-ol, 1-Ethoxy-propan-2-ol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmono-ethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethyl-ether, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol, Phenylethylalkohol, Phenoxyethanol, Zimtalkohol und Glykolether, insbesondere Ethanol, enthalten, wöbei der Wassergehalt in der Regel etwa 25 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 30 bis 85 Gewichtsprozent, beträgt, während der Gehalt an dem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent liegt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das Farbstoffderivat der Formel (I) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann.

Das erfindungsgemässe Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 2 bis 10, vorzugsweise etwa 5 bis 10, und insbesondere einem neutralen bis basischen pH Wert von etwa 7 bis 10, auf. Zur Einstellung des erfindungsgemässen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet.

Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α-Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbinsäure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren.

Als geeignete Basen sind insbesonders Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax (Na $_2$ B $_4$ O $_7$ x 10H $_2$ O), Dinatriumhydrogenphosphat, Alkanolamine, beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid zu nennen.

WO 01/62759 PCT/EP01/00784

36

Die Anwendung des erfindungsgemässen Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschliessend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschliessend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und äußerst dauerhafte Färbung von Keratinfasern (beispielsweise menschlichen Haaren, Wolle oder Pelzen) ohne nennenswerte Anfärbung der Haut beziehungsweise Kopfhaut, die fünf oder mehr Haarwäschen ohne ein merkliches Verblassen der Haarfarbe überdauert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

Stufe 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

5 g 2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (17,3 mmol) (Formel (II) mit Q1=Q2= Phenyl), werden in 55 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1,73 g (43,2 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in Oel) hinzugefügt und anschliessend die Mischung zunächst langsam dann kräftig gerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und erneut auf 0°C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt und sodann tropfenweise mit 29,88 g (138 mmol) Dibrombutan in 80 ml N-Methylpyrrolidon versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und sodann auf Eis gegossen.

Das ausfallende orangefarbene Produkt wird filtriert, mit Hexan und mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet.

<u>Ausbeute:</u> 7,48 g (77% der Theorie), rotes Pulver

1H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,82 (d, J=7Hz, 4H aromat.), 7,58 (m, 6H aromat.), 3,73 (t, J=7,1 Hz, 4H, CH₂-N), 3,40 (t, J=6,5 Hz, 4H, CH₂-Br), 1,65 (m, 4H, CH₂), 1,54 (m, 4H, CH₂).

Stufe 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid
2 g (3,6 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 werden in 55 ml Toluol/Ethanol (10:1) gelöst und mit 8,5 ml (36 mmol) einer 33%igen ethanolischen Trimethylamin-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird etwa 5 Stunden bei 65°C erhitzt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird filtriert, mit Toluol und Essigsäure-Ethylester gewaschen und abschliessend getrocknet

Ausbeute: 2,17g (89% der Theorie), rotes Pulver

1H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,83 (m, 4H aromat.), 7,59 (m, 6H aromat.), 3,73 (m, 4H, CH₂-N), 3,21 (m, 4H, CH₂-N⁺), 3,0 (s, 18H, CH₃), 1,58 (m, 4H, CH₂), 1,46 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI):258 (M²⁺/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

- Beispiel 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid
- Stufe 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-bromobutyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion
 5 g 3,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,5-dihydro- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (13,4 mmol) (Formel (II) mit Q1=Q2=C₆H₄-N(CH₃)₂), werden in 150 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1,46 g (33,5 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in

Oel) hinzugegeben und die Mischung anschliessend zuerst langsam dann kräftig gerührt. Nach anderthalbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung erneut auf 0°C abgekühlt und mit einer Spatelsptize Kaliumjodid versetzt. Sodann werden unter Rühren 23,1 g (106,8 mmol) Dibrombutan tropfenweise hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und das erhaltene Gemisch 2 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Das ausfallende violette Produkt wird abfiltriert, mit Hexan und Ethanol gewaschen und dann getrocknet.

<u>Ausbeute:</u> 5,9 g (69 % der Theorie), violettes Pulver <u>'H-NMR (DMSO/300 MHz)</u>: 7,83 (d, J=9,0 Hz, 4H aromat.), 6,82 (d, J=9,0 Hz, 4H aromat.), 3,81 (m, 4H, CH₂-N), 3,47 (m, 4H, CH₂-Br), 3,03 (s, 12H, CH₃-N), 1,72 (m, 4H, CH₂), 1,65 (m, 4H, CH₂).

Stufe 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid 4 g (6,2 mmol) 5-Bis(4-bromobutyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 14,8 ml (62 mmol) einer 33%igen ethanolischen Trimethylamin-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5,5 Stunden lang bei 65°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und abschliessend getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (95 % der Theorie), violettes Pulver

1H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,82 (d, J=8,9 Hz, 4H aromat.), 6,82 (d, J=8,9 Hz, 4H aromat.), 3,80 (m, 4H, CH₂-N), 3,30 (m, 4H, CH₂-N⁺), 3,04 (s, 12H, CH₃-N), 3,0 (s, 18H, CH₃- N⁺), 1,65 (m, 4H, CH₂), 1,54 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI): 301 (M2+/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiel 3: Darstellung von 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

1 g (1,8 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 von Beispiel 1 werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 2,2 g (18 mmol) 4-(Dimethylamino)-Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 7,5 Stunden lang bei 55°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Ethanol gewaschen und abschliessend getrocknet.

<u>Ausbeute:</u> 0,76 g (53 % der Theorie), oranges Pulver. 1 H-NMR (DMSO/300 MHz): 8,21 (d, J=7,3 Hz, 4H Pyridinium), 7,79 (m, 4H aromat.), 7,59 (m, 6H aromat.), 6,98 (d, J=7,3 Hz, 4H Pyridinium), 4,09 (m, 4H, CH₂-N⁺), 3,75 (m, 4H, CH₂-N), 3,20 (s, 12H, N-CH₃), 1,65 (m, 4H, CH₂), 1,35 (m, 4H, CH₂). MS (ESI): 321 (M²⁺/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiel 4: Darstellung von 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

1 g (1.8 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 von Beispiel 1 werden in 33 ml Toluol/Ethanol (10:1) gelöst und mit 1,47 g (18 mmol) N-Methylimidazol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage lang bei 110°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Ethanol gewaschen und abschliessend getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g (93 % der Theorie), oranges Pulver.

1H-NMR (DMSO/300 MHz): 9-05 (s, 2H, H(2) Imidazolium), 7,82 (m, 4H aromat.), 7,69 (m, 4H, H(4) und H(5) Imidazolium), 7,62 (m, 6H aromat.), 4,10 (t, 4H, CH₂-N⁺), 3,82 (s, 6H, N-CH₃), 3,75 (t, 4H, CH₂-N), 1,68 (m, 4H, CH₂), 1,40 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI): 281 (M²⁺/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiele 5 bis 8: Haarfärbemittel

Färbelösung:

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
2,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Be	eispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Fär-	L*a	b*-	Fluores-
		bung	Farl	bmeß-	zenz bei
			wer	te	Anregung
					λ=366 nm
5	2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	gelb-	L=	71,08	fluores-
	3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-	orange	a=	20,26	zierendes
	1,4-dion-dibromid		b=	89,58	Gelb
6	2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	violett	L=	24,88	fluores-
	3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-		a=	32,85	zierendes
	pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid		b= -	10,53	Rot
7	2,5-Bis[4-[4-Dimethylamino)-	gelb-	L=	76,05	fluores-
	pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo-	orange	a=	15,95	zierendes
	[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid		b=	97,02	Gelb
8	2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-	gelb-	L=	76,58	fluores-
	butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-	orange	a=	15,80	zierendes
	pyrrol-1,4-dion-dibromid		b= 9	5,34	Gelb

Beispiele 9 bis 16: Haarfärbemittel

Färbelösung:

X mmol	Farbstoff der Formel (I) (Menge gemäss Tabelle 2)
Y mmol	direktfärbende Farbstoffe (Art und Menge gemäss
	Tabelle 2)
5,0 g	Ethanol
2,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*-
		Farbmeß-
		werte
9 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 69,80
3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-	Goldgelb	a= 16,71
dibromid (1,25 mmol)	1	b= 82,65
und		
3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyl-		
ammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-		
chlorid (Basic Yellow No. 57) (1,25 mmol)		
10 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 47,75
3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-	Orange	a= 48,66
dibromid (1,25 mmol)		b= 48,18
und		
2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-		
(trimethylammonium)-naphthalin-chlorid		
(Basic Red No. 76) (1,25 mmol)		
11 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 23,10
3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-	Mahagoni	a= 19,84
dibromid (1,25 mmol)		b= 10,61
und		
1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl-		
ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic		
Brown No. 16) (1,25 mmol)		
12 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 30,01
3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-	Kirschrot	a= 35,74
pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid		b= 8,97

(1,25 mmol)		
und		
2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-		
(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid		
(Basic Red No. 76) (1,25 mmol)		
13 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 21,81
3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo-	Blau	a= 8,65
[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid (1,25 mmol)		b= -12,82
und		
8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-		
(trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)-		
naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99)		
(1,25 mmol)		
14 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 20,06
3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo-	Braunrot	a= 17,53
[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid (1,25 mmol)		b= 6,47
und		
1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl-		
ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic		
Brown No. 16) (1,25 mmol)		
15 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 25,18
3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4c]-pyrrol-1,4-dion-	Mahagoni	a= 13,52
dibromid (0,41 mmol)		b= 11,23
und		
3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyl-		
ammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-		
chlorid (Basic Yellow No. 57) (0,41 mmol);		
2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-		
		

(trimethylammonium)-naphthalin-chlorid	T	
(Basic Red No. 76) (0,41 mmol);		
1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl-		
ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic		
Brown No. 16) (0,41mmol);		
1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-		
(trimethylammonium)-2-naphthol-chlorid		
(Basic Brown No. 17) (0,41mmol);		
8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-		
(trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)-		
naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99)		
(0,41mmol)		
16 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-	Leuchtendes	L= 23,39
3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-	Braunrot	a= 12,93
dibromid (0,41 mmol)	j	b= 8,98
und		
3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyl-		
ammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-		
chlorid (Basic Yellow No. 57) (0,41 mmol);		
2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-		
(trimethylammonium)-naphthalin-chlorid		
(Basic Red No. 76) (0,41 mmol);		
1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl-		
ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic		
Brown No. 16) (0,41mmol);		
1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-		
(trimethylammonium)-2-naphthol-chlorid		
(Basic Brown No. 17) (0,41mmol);		

8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-		
(trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)-	Í	
naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99)		
(0,41mmol)		

Die in den vorliegenden Beispielen ermittelten L*a*b*-Farbmeßwerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Kationisches Diketopyrrolopyrrol der allgemeinen Formel (I)

$$R1-N$$
 Q_1
 $N-R2$
 Q_2
 (I)

worin unabhängig voneinander Q₁ und Q₂ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, bedeuten und die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe Y-B⁺ A⁻ bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist; B⁺ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nichtaromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₆-Alkylengruppe ist und A⁻ gleich einem Anion ist.

2. Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) B⁺ für (i) eine aromatische, heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; (ii) eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; (iii) eine quaternäre Alkylammoniumverbindung, Arylammoniumverbindung oder Arylalkylammoniumverbindung der Formel NR⁵R⁶R⁷, wobei R⁵,R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest, oder einen C₁- bis C₆- Alkylrest

bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder (iv) eine quaternäre Phosphoniumverbindung stehen.

- 3. Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) Y eine - CH_2 -Gruppe, eine - CH_2 - CH_2 -Gruppe, eine - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Gruppe , eine - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Gruppe oder einen mit einer oder mehreren Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Acylgruppen oder quaternären Ammoniumgruppen substituierten, geradkettigen oder verzweigten C_2 bis C_8 Alkylenrest darstellt.
- 4. Diketopyrrolopyrrol nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) das Anion A⁻ ausgewählt ist aus lodid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Oxalat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Formiat, Acetat, Zitrat, Tartrat, Malonat und Pyruvat.
- 5. Verfahren zur Herstellung der Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei dem eine Verbindung der Formel (II) mit dem entsprechenden Alkyldihalogenid in Anwesenheit einer Base in einem aprotischen polaren Lösungsmittel umgesetzt wird und anschliessend das erhaltene Halogenid mit einem tertiären Amin oder einem tertiären Phospin umgesetzt wird.

$$H-N$$
 Q_1
 Q_2
 Q_2
 Q_3
 Q_4

6. Verfahren zur Herstellung der Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei dem eine Verbindung der

Formel (II)

$$\begin{array}{c} Q_1 & O \\ H-N & N-H \\ Q_2 & (H) \end{array}$$

mit einer vorgebildeten kationischen Kette X-Y-B* A* umgesetzt wird.

- 7. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
- 8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) ausgewählt ist aus 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid und 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid.
- 9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

WO 01/62759 PCT/EP01/00784

52

- 10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich noch mindestens einen weiteren direktfärbende Farbstoff aus der Gruppe bestehend aus Pflanzenfarbstoffen, Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen enthält.
- 11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
- 12. Verwendung eines Diketopyrrolopyrrols der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 als nicht-oxidativer Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PUT/EP 01/00784

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D487/04 C09B57/00 A61K7/	13	
A coording t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	ification and IPC	
	S SEARCHED		
	ocumentation searched (classification system followed by classific	ation symbols)	· _ · · _ · ·
IPC 7	C07D C09B A61K		
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	at such documents are included in the fields so	earched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)
	nternal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN D		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 11 927 A (CIBA-GEIGY) 18 October 1990 (1990-10-18) cited in the application claims; examples		1-12
A	EP 0 953 343 A (L'OREAL) 3 November 1999 (1999-11-03) cited in the application claims; examples		1-12
Α	US 5 169 953 A (MIZUGUCHI ET. A 8 December 1992 (1992-12-08) column 2, line 1 -column 4, lin claims; examples		1-12
A	DE 40 37 556 A (CIBA-GEIGY) 29 May 1991 (1991-05-29) claims; examples		1-12
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special c	ategones of cited documents:	"T" later document published after the inte	ernational filing date
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but
tiling	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
which citation 'O' document	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or means and combined to be a particular obtains.	ventive step when the ore other such docu-
P docum	means nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	ments, such combination being obvio in the arl. *&* document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se-	arch report
1	19 June 2001	26/06/2001	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Helps, I	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir' vational Application No
PUT/EP 01/00784

Patent document cited in search repor	t	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4011927	Α	18-10-1990	NONE	
EP 953343	Α	03-11-1999	FR 2776512 A	01-10-1999
			BR 9900408 A	02-05-2000
			CN 1231167 A	13-10-1999
			JP 11322576 A	24-11-1999
			US 6042842 A	28-03-2000
US 5169953	 A	08-12-1992	CA 2047392 A	21-01-1992
			DE 59102720 D	06-10-1994
			EP 0467846 A	22-01-1992
			JP 4234392 A	24-08-1992
			US 5298063 A	29-03-1994
DE 4037556	 A	29-05-1991	FR 2655051 A	31-05-1991
			GB 2238550 A,I	3 05-06-1991
			IT 1243398 B	10-06-1994
			JP 2931087 B	09-08-1999
			JP 3181569 A	07-08-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

r nationales Aktenzeichen PCT/EP 01/00784

A. KLASSI IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C07D487/04 C09B57/00 A61K7/13	3	
Nach der In	eternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
느——	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo CO7D CO9B A61K		
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
	erinternationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N ternal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Dat		Suchbegrate)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teite	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 11 927 A (CIBA-GEIGY) 18. Oktober 1990 (1990-10-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele		1-12
А	EP 0 953 343 A (L'OREAL) 3. November 1999 (1999-11-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele		1–12
A	US 5 169 953 A (MIZUGUCHI ET. AL. 8. Dezember 1992 (1992-12-08) Spalte 2, Zeile 1 -Spalte 4, Zeil Ansprüche; Beispiele		1-12
A	DE 40 37 556 A (CIBA-GEIGY) 29. Mai 1991 (1991-05-29) Ansprüche; Beispiele		1-12
	I Lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhang Palentfamilie	
* Besonders 'A' Veröffe aber n 'E' älteres Anmel 'L' Veröffer schein anderr soll oo ausge 'O' Veröffe eine B 'P' Veröffe	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, incht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist Intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung betegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, kenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht intlichung, die vor dem internationalen Anmenlededatum, aber nach weanspruchten Pnoritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tältgk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "8" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	I worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden intung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden itung; die beanspruchte Erfindung weit beruhend betrachtet einer oder meheren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 9. Jun1 2001	Absendedatum des internationalen Re-	cherchenberichts
<u> </u>	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NI 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Helps, I	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic .gen, die zur selben Patenttamilie gehören

ir rationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/00784

Im Recherchenberic Ingeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4011927	Α	18-10-1990	KEINE	
EP 953343	A	03-11-1999	FR 2776512 A BR 9900408 A CN 1231167 A JP 11322576 A US 6042842 A	01-10-1999 02-05-2000 13-10-1999 24-11-1999 28-03-2000
US 5169953	A	08-12-1992	CA 2047392 A DE 59102720 D EP 0467846 A JP 4234392 A US 5298063 A	21-01-1992 06-10-1994 22-01-1992 24-08-1992 29-03-1994
DE 4037556	A	29-05-1991	FR 2655051 A GB 2238550 A IT 1243398 B JP 2931087 B JP 3181569 A	31-05-1991 ,B 05-06-1991 10-06-1994 09-08-1999 07-08-1991